

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-026980

(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.Cl. C08G 59/40
B32B 15/08
B32B 27/00
H05K 3/46

(21)Application number : 2002-184288

(71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD

(22)Date of filing : 25.06.2002

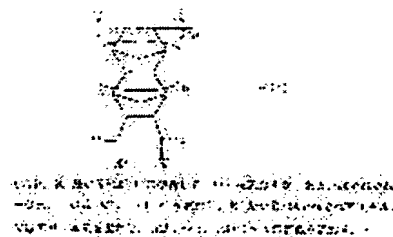
(72)Inventor : NICHIMA YUKITOMO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND PRINTED WIRING BOARD PREPARED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin composition which has excellent compatibility with an epoxy resin, etc., electric properties and water absorption resistance, etc., and contains a dicyclopentadiene-based compound to be readily produced by using an inexpensive monomer, and a multilayer printed wiring board provided with an interlayer resin insulating layer using the thermosetting resin composition.

SOLUTION: The thermosetting resin composition comprises (A) the dicyclopentadiene-based compound having a structural unit represented by general formula (1), (B) a compound containing an epoxy group and/or an oxetanyl group and in a preferable mode, (C) a rubber component. The thermosetting resin composition is preferably used as the interlayer resin insulating layer of the printed wiring board.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26980

(P2004-26980A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 08 G 59/40

C 08 G 59/40

4 F 1 0 0

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

J

4 J 0 3 6

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

A

5 E 3 4 6

H 0 5 K 3/46

H 0 5 K 3/46

T

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2002-184288 (P2002-184288)

(22) 出願日

平成14年6月25日 (2002. 6. 25)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(74) 代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(72) 発明者 日馬 征智

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地

太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

Fターム(参考) 4F100 AB33B AK02A AK53A AL01A BA02

GB43 JB07 JB13A JG04

4J036 AA01 AD01 AF01 DB15 DB16

DB17 DB21 DB23 DC04 DC11

DC12 DC15 DC16 JA08

5E346 AA06 AA12 AA15 BB01 CC09

DD03 EE31 GG28 HH06

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いて作製したプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】エポキシ樹脂等との相溶性や電気特性、耐吸水性等に優れ、かつ、安価なモノマーを用いて容易に製造し得るジシクロペンタジエン系化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いて層間樹脂絶縁層を形成した多層プリント配線板を提供する。

【解決手段】熱硬化性樹脂組成物は、(A) 下記一般式(1)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物と、(B) エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物を含有し、好適な態様においては、さらに(C) ゴム成分を含有する。この熱硬化性樹脂組成物は、プリント配線板の層間樹脂絶縁層として好適に用いることができる。

【化1】

10

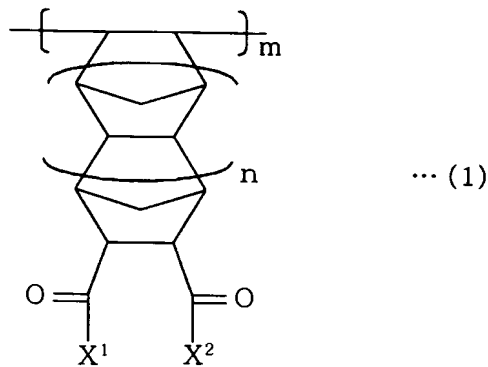
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (1) で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物と、(B) エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 X^1 及び X^2 は互いに結合して $-O-$ を表わすか、あるいはそれぞれ $-OH$ 、 $-OR^1$ 又は $-NHR^2$ を表わし、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基又はアリール基を表わし、 m は 1 ～ 3、 n は 0 ～ 5 の整数を表わす。)

【請求項 2】

前記請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて層間樹脂絶縁層を形成してなるプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いて作製したプリント配線板に関し、特に耐吸水性と電気特性に優れたプリント配線板用熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から電子機器用のプリント配線板においては、耐熱性や電気絶縁性に優れることからエポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が層間樹脂絶縁層として広く用いられている。

しかしながら、上記エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂では、得られた多層プリント配線板に GHz 帯域の高周波数信号を用いた LSI チップ等を搭載すると、層間樹脂絶縁層が高い誘電率であることに起因して、信号遅延や信号エラーが発生し易くなってしまうという問題があった。しかも、エポキシ樹脂やフェノール樹脂及びその熱硬化物は親水性が高いために、得られた樹脂絶縁層の吸水率が高く、特性信頼性に欠けるという問題があった。

【0003】

これに対し、誘電特性に優れ、吸水性の低い材料として、従来からジシクロペンタジエン系化合物を利用することが提案されている。しかしながら、ジシクロペンタジエン系化合物は、熱硬化性成分であるエポキシ樹脂等との相溶性に乏しく、実用化のための工夫が必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、エポキシ樹脂等との相溶性や電気特性、耐吸水性等に優れ、かつ、安価なモノ

マーを用いて容易に製造し得るジシクロペンタジエン系化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

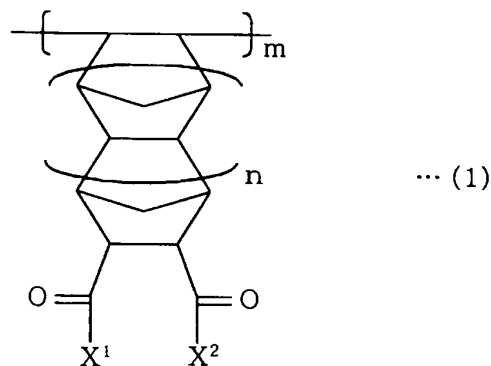
さらに本発明の目的は、GHz領域における誘電率が低い熱硬化性樹脂組成物を用いて層間樹脂絶縁層を形成した多層プリント配線板を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明によれば、(A) 下記一般式(1)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物と、(B) エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【化2】



(式中、 X^1 及び X^2 は互いに結合して $-O-$ を表わすか、あるいはそれぞれ $-OH$ 、 $-OR^1$ 又は $-NHR^2$ を表わし、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基又はアリール基を表わし、 m は 1～3、 n は 0～5 の整数を表わす。)

さらに本発明によれば、前記した熱硬化性樹脂組成物を用いて層間樹脂絶縁層を形成してなるプリント配線板が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明者は、前記従来技術の問題点を解決するために鋭意研究の結果、以下のような熱硬化性樹脂組成物が極めて優れた性能を有することを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

すなわち、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、ジシクロペンタジエンの如き安価なモノマーを用い、ディールス・アルダー反応による一段階の反応により製造したジシクロペンタジエン系化合物(A)を含有することを特徴としており、該ジシクロペンタジエン系化合物(A)は熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物(B)との相溶性に優れているため、均一な組成物を調製できる。また、これらの成分を含有する熱硬化性樹脂組成物は、フィルム形成性に優れると共に、均一に熱硬化させることができ、得られる硬化物は、誘電特性、耐吸水性等に優れており、特にGHz領域における誘電率が低いという特徴を有する。従って、該熱硬化性樹脂組成物を多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として用いることによって、GHz帯域の高周波数信号を用いたLSIチップ等を搭載しても信号遅延や信号エラーが発生し難い層間樹脂絶縁層を形成することができ、特性信頼性の高い多層プリント配線板を低コストで提供することができる。

【0007】

さらに詳しく説明すると、本発明で用いる前記一般式(1)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物(A)は、熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物(B)との相溶性を図るために、無水マレイン酸に由来したユニットを導入したことを特徴としており、かつ、そのモノマーとしては安価なジシクロペンタジエン等のジエン類を用い、ディールス・アルダー反応により一段階にて製造す

ることによってコストの大幅な低減が達成される。

また、本発明で用いる前記一般式(1)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物(A)を含む組成物によれば、理由は明らかではないが、ガラス転移点(T_g)前後における線膨張係数(α_1 , α_2)の差が小さい。そのため、フィラーを含有しなくても冷熱サイクルによるクラック発生を効果的に防止することができる。

【0008】

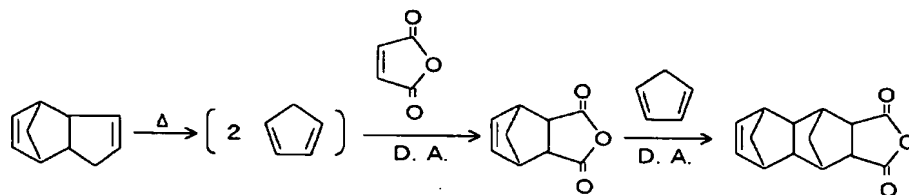
以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

まず、前記一般式(1)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物は、ディールス・アルダー反応により容易に得ることができる。このディールス・アルダー反応は、D i e l s A l d e r, A n n. C h i m., 490, 264 (1931)等で公知の慣用の方法によって行なうことができる。

【0009】

例えば、下記反応式で示されるように、共役二重結合を持つ化合物に無水マレイン酸がディールス・アルダー反応によって付加し、得られた生成物がさらに共役二重結合を持つ化合物にディールス・アルダー反応によって付加する。なお、下記反応式中、符号 Δ は加熱、D. A. はディールス・アルダー反応を表わす。

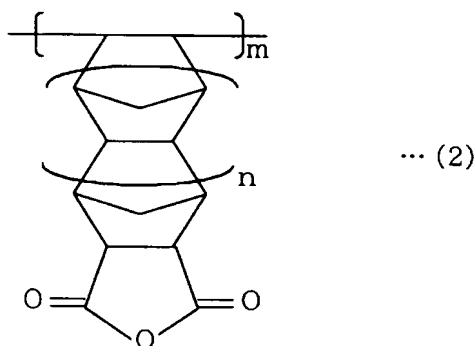
【化3】



【0010】

従って、上記反応によれば、下記一般式(2)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物が得られる。

【化4】

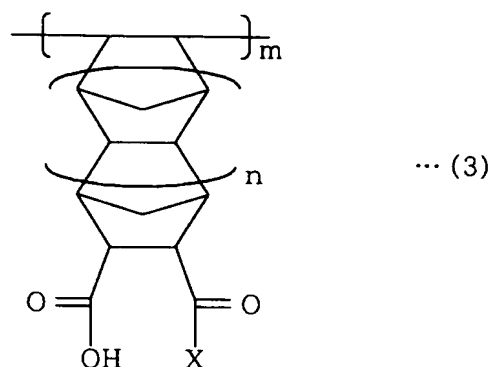


(式中、m及びnは前記と同じ意味を有する。)

【0011】

上記一般式(2)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物にさらにアルコール類やアミン類を反応させることにより、下記一般式(3)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物が得られる。

【化5】



10

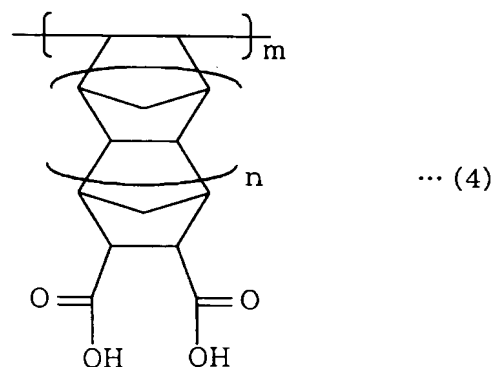
(式中、Xは $-\text{OR}^1$ 又は $-\text{NHR}^2$ を表わし、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基又はアリール基を表わし、 m は1～3、 n は0～5の整数を表わす。)

【0012】

また、前記一般式(2)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物を加水分解することにより、下記一般式(4)で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物が得られる。

【化6】

20



30

前記一般式(3)又は(4)で表わされるように、ノルボルネン系骨格を有するジシクロペンタジエン系化合物に、カルボキシル基の如き極性基を付加することで、熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物(B)との相溶性を大幅に改善することができる。

【0013】

ディールス・アルダー反応に用いることができるジエン系モノマーとしては、例えば5-ノルボルネン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1.2.5.1.7.1.0]ドデカ-3-エン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、フランやチオフエンについても、前記と同様な反応を経て同様な構造のジシクロペンタジエン系化合物が得られるが、高価である。これらのモノマーの中でも、安価であること、及びモノマーの汎用性の観点から、ジシクロペンタジエンが好ましい。

40

なお、無水マレイン酸については、周知であるためここでの説明は割愛する。

【0014】

また、このようなディールス・アルダー反応の条件は特に制限されるものではない。なお、例えば反応を促進させる目的で、塩化アルミニウムや塩化亜鉛の如きルイス酸触媒を用

50

いることもできるが、触媒残存による塗膜特性劣化の観点からは好ましくなく、無触媒下 180℃～300℃の温度範囲で30分～3時間反応させて行なうことが好ましい。この範囲内であれば、目的とする化合物が速やかに得られ、分解反応を起こすこともない。

【0015】

また、反応を均一に進行させるために溶剤を用いる場合もあるが、無溶媒下でも特に問題無く反応は進行する。上記溶剤の種類としては特に制限されることはないが、例えばトルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、2-ヘプタノン等が挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。さらに、ジエン系モノマーと無水マレイン酸とのディールス・アルダー反応により目的とするジシクロペンタジエン系化合物が生成する。その仕込み比は、ジエン系モノマー1.0に対して無水マレイン酸0.05

10

【0016】

前記一般式(3)で表わされるエステル化もしくはアミド化化合物は、前記一般式(2)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物が有する酸無水物基を、アルコール類を用いてエステル化するか、又はアミン類を用いてアミド化することによりそれぞれ得ることができる。酸無水物基の加水分解は、通常、その途中で止めたりすることは困難である。その結果、系全体のカルボキシル基の含有率が高くなり、吸水その他の原因による経時安定性に影響を及ぼす場合がある。そこで、前記一般式(2)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物の末端酸無水物基部位に直接エステル化又はアミド化を行なうことで、系のカルボキシル基の量を制御することが可能となり、反応性と、経時安定性などの他の特性とのバランスをとり易くなる。

20

【0017】

ここで、エステル化又はアミド化の条件としては、特に制限されるものではないが、例えば、前記一般式(2)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物に、エステル化剤としてのアルコール類又はアミド化剤としてのアミン類を添加した後、5℃～150℃で30分～24時間の条件で反応させることが好ましい。このようなアルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。また、アミン類としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、アニリン、ベンジルアミン等が挙げられる。

【0018】

また、エステル化率又はアミド化率については、前記ジシクロペンタジエン系化合物と熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する環状エーテル化合物との相溶性や、その後の経時安定性を鑑みて設定することが好ましい。例えば変性前の酸無水物基量を100モル%とした場合、1～50モル%の範囲であることが好ましい。但し、経時安定性の点のみからすれば、100モル%であることが好ましい。

30

【0019】

前記一般式(4)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物は、前記一般式(2)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物が有する酸無水物基を加水分解することで得ることができる。この加水分解については特に制限されることはないが、例えば水の共存下5～150℃の温度範囲にて、30分～24時間反応させることが好ましい。

40

【0020】

前記のような一般式(1)～(4)で表わされるジシクロペンタジエン系化合物の分子量については特に制限されることはないが、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)測定から導かれるポリスチレン換算の重量平均分子量が500～10000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が500未満になると、得られる熱硬化性樹脂組成物の特性が低下する恐れがあり、一方、10000を越えると、上記熱硬化性成分や他の添加剤との相溶性が極端に低下する可能性がある。これらの特性のバランスを考慮すると、ジシクロペンタジエン系化合物の重量平均分子量は700～5000の範囲内とすることがより好ましく、800～1500の範囲であることがさらに好ましい。

【0021】

50

次に、熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物（Ｂ）としては、一分子中に２つ以上のエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有するものであれば特に制限されるものではない。

エポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性型エポキシ樹脂、カルド型エポキシ樹脂、カリックスアレーン型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、さらには臭素化もしくはリン変性した上記エポキシ樹脂などが挙げられる。また、トリグリシジルイソシアヌレート等の常温で固体のエポキシ樹脂を微粉化したものを用いても何ら問題はない。さらに、場合によっては反応性希釈剤として、単官能エポキシ樹脂を含有していてもよい。

10

【００２２】

また、一分子中に２つ以上のオキセタニル基を有する化合物としては、ビスオキセタン類、トリスオキセタン類、ノボラック型オキセタン等の多官能オキセタン類、カリックスアレーン型オキセタン、カルド型オキセタン、ポリヒドロキシシスチレン型オキセタン、又はこれらとシルセスキオキサン等のシリコン樹脂類などの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物等が挙げられる。

【００２３】

また、上記（Ｂ）成分のうち、オキセタン化合物を用いることで、本発明の熱硬化性樹脂組成物の一液化を達成することができる。これは、エポキシ化合物に比べてオキセタン化合物の反応性が遅く、経時安定性が抜群に優れるという特徴を有するためである。かかる経時安定性に優れるという特性によれば、上記熱硬化性樹脂組成物はドライフィルム化にも有利である。

20

【００２４】

上記（Ｂ）成分の添加量についても特に制限されるものではないが、例えば（Ａ）成分１００質量部に対して、（Ｂ）成分の添加量を１～１００質量部の範囲とすることが好ましい。これは、（Ｂ）成分が１質量部未満であると著しく硬化性が低下し、もしくは未硬化部位の増大を招くためであり、一方、（Ｂ）成分の添加量が１００質量部を超えると、極端に経時安定性が低下する恐れがあるからである。従って、硬化性と経時安定性の観点からは、（Ｂ）成分の添加量を、（Ａ）成分１００質量部に対して、２～７０質量部とすることが好ましく、５～５０質量部の範囲内にすることがさらに好ましい。

30

【００２５】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じてゴム成分を配合することができる。このようなゴム成分としては、ポリブタジエンゴム、ポリイソプロピレンゴム、ウレタン変性ポリブタジエンゴム、エポキシ変性ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル変性ポリブタジエンゴム、カルボキシ基変性ポリブタジエンゴム、及びそれらの架橋ゴム粒子等が挙げられ、単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。これらのゴム成分は、得られる硬化塗膜の柔軟性を向上させたり、酸化剤による表面粗化処理を可能とし、銅箔等との密着強度を向上させるために添加される。

40

【００２６】

また必要に応じて、フェノキシ樹脂等、造膜効果を有する樹脂類などを配合することができる。これらフェノキシ樹脂は、公知慣用のもの及び２価フェノールと２価エポキシ化合物から公知の方法にて得られるものを用いてもよい。これらフェノキシ樹脂は、組成物の増膜性や得られる硬化物の柔軟性、強靱性を向上させるために、高分子量のものを用いるのが好ましい。このようなフェノキシ樹脂としては、ＹＰ－５０（東都化成社製）、ＹＸ－８１００（ジャパンエポキシレジン社製）、ＵＣＡＲ ＰＫＨＣ（ユニオンカーバイド社製）等が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

【００２７】

50

上記ゴム成分やフェノキシ樹脂の添加量についても特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂組成物固形分全体量を100質量部としたとき、0.1～100質量部の範囲であることが好ましい。100質量部を超えると、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性や耐薬品性が劣化する恐れがあるためである。従って、表面粗化性や上記特性とのバランスを考慮すると、1～50質量部であるのが好ましく、1～30質量部の範囲であるのがさらに好ましい。

【0028】

また、本発明の熱硬化性絶縁樹脂組成物は、硬化反応を向上させるために硬化促進剤を配合できる。硬化促進剤としては、例えば、三級アミン、三級アミン塩、四級オニウム塩、三級ホスフィン、イミダゾール類、ホスホニウムイリド、クラウンエーテル錯体、又は銅、鉛、錫、マンガン、ニッケル、鉄、亜鉛、コバルトなどの遷移金属とオクチル酸やナフテン酸などのカルボン酸との塩や、アセチルアセトン等によるキレート誘導体が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0029】

硬化促進剤の添加量については特に制限されるものではないが、前記(A)成分100質量部に対して、0.01～25質量部の範囲が好ましく、0.1～15質量部の範囲がさらに好ましい。硬化促進剤の添加量が0.01質量部未満であると、未硬化部位の増大や硬化に長時間を要し、一方、25質量部を超えると、経時安定性や塗膜の特性低下を招く恐れがある。

【0030】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、さらに希釈剤として公知慣用の有機溶剤を用いることができる。このような有機溶剤の種類は特に制限されるものではないが、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、リモネン等のテルペン類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

20

30

【0031】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記成分の他に、公知慣用の添加剤を配合することができる。例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、シリカ、タルク、クレー等の無機充填剤、アスベスト、オルペン、ベントン等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、トリアゾール系、チアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような添加剤を使用できる。また必要に応じて、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色顔料を配合することができる。さらに、場合によっては難燃剤の如き添加助剤の配合も有用である。

40

【0032】

以上のような各成分を含有する本発明の熱硬化性樹脂組成物の使用形態としては、ワニス、フィルム、樹脂付き銅箔(RCC)等が挙げられる。ワニスの使用形態であれば、希釈剤等の添加により粘度を調整した後、スクリーン印刷法、カーテンコート法、ロールコート法、デ IPP コート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、インクジェット法等の適宜の塗布方法によりプリント配線板等の基材上に塗布し、例えば約60～120℃の温度で仮乾燥することで組成物中に含まれる有機溶剤を除去し、塗膜を形成する。その後、約100℃～200℃にて熱硬化反応を進行させる。この時、気泡の除去や硬化を充分に行なう目的で、2段階にて硬化させても問題はない。また、場合によっては不活性ガス雰囲気下での硬化を行なっても何ら問題はない。

50

【0033】

ドライフィルムの使用形態については、前述したような本発明の熱硬化性樹脂組成物を必要に応じて塗布方法に適した粘度に調整し、適当な支持体、例えば可撓性のベースフィルム上に塗布した後乾燥し、例えば約60～100℃の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの乾燥皮膜とする。ベースフィルム上に形成されたフィルムは、未使用時、この上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

【0034】

ベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは15～125μmの範囲が適当である。塗膜の形成にはアプリケーション、バーコーター、ロールコーター、カーテンコーター、スピンコーター、スプレーコーター等を用いた塗布方法や、スクリーンコーターなどを用いることができる。塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで10～150μmの範囲が適当である。このようにしてフィルム化された熱硬化性樹脂組成物は、回路形成された配線基板に加圧、加熱下条件でラミネートし、又はプレスにより積層することもできる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り質量部及び質量%である。

【0036】

合成例1

1リットルのオートクレーブ中に、ジシクロペンタジエン100部（0.75モル）と無水マレイン酸15部（0.15モル）とを仕込み、220℃2時間反応させた。反応物を室温まで冷却後、得られた反応物を減圧濃縮を行ない、未反応物を留去した。その後、加圧スチームによりストリッピングを充分に行ない、系の未反応物を完全に除去、精製を行なった。その後、n-ヘキサンにて洗浄を行なって副生物等を除去した後、この反応物を回収し、オープンにて乾燥し、前記式（2）で表わされる化合物（以下、化合物A-1と称す）を得た。得られた化合物A-1の分子量は、GPCによるポリスチレン換算にて重量平均分子量1900であり、また酸価は110mg KOH/gであった。この化合物A-1は、汎用のエポキシ樹脂（例えばエピコート828：ジャパンエポキシレジン社製）と均一に相溶し、150℃、2時間の条件にて硬化することを確認した。

【0037】

合成例2

1リットルのオートクレーブ中に、ジシクロペンタジエン100部（0.75モル）と無水マレイン酸8部（0.08モル）とを仕込んだ以外は合成例1と同様な操作を行ない、前記式（2）で示される化合物（以下、化合物A-2と称す）を得た。得られた化合物A-2の分子量は、GPCによるポリスチレン換算にて重量平均分子量900であり、また酸価は70mg KOH/gであった。この化合物A-2は、汎用のエポキシ樹脂（例えばエピコート828：ジャパンエポキシレジン社製）と均一に相溶し、150℃、2時間の条件にて硬化することを確認した。

【0038】

合成例3

合成例1で得られた化合物A-1 100部を1,4-ジオキサン500部に溶解し、イオン交換水50部、p-トルエンスルホン酸0.1部を加え、6時間加熱還流を行ない、加水分解を行なった。得られた反応溶液を濃縮し、水洗及びn-ヘキサンで充分に洗浄を行ない、化合物を回収し、オープンで乾燥を行なった結果、前記式（4）で表わされる化合物（以下、化合物A-3と称する）を得た。この化合物A-3は、汎用のエポキシ樹脂（例えばエピコート828：ジャパンエポキシレジン社製）と均一に相溶し、150℃、

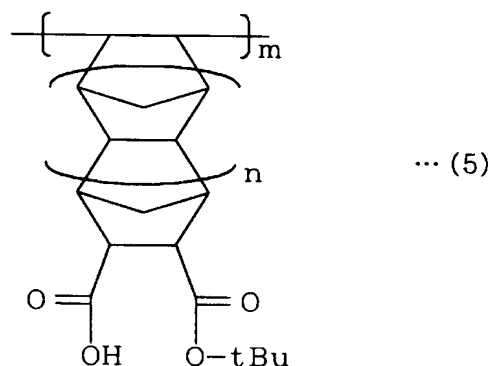
2 時間の条件にて硬化することを確認した。

【0039】

合成例 4

合成例 1 で得られた化合物 A-1 100 部を 1, 4-ジオキサン 500 部に溶解し、t-ブチルアルコール 80 部、ピリジン 1 部を加え、15 時間加熱還流を行ない、エステル化反応を行なった。得られた反応溶液を濃縮し、水洗及び n-ヘキサンで十分に洗浄を行ない、化合物を回収し、オープンで乾燥を行なった結果、下記式 (5) で表わされる化合物 (以下、化合物 A-4 と称する) を得た。この化合物 A-4 は、汎用のエポキシ樹脂 (例えばエピコート 828 : ジャパンエポキシレジン社製) と均一に相溶し、150℃、2 時間の条件にて硬化することを確認した。

【化 7】

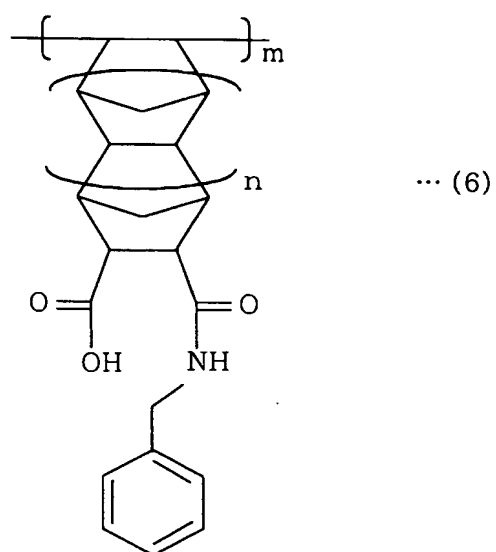


【0040】

合成例 5

合成例 1 で得られた化合物 A-1 100 部を 1, 4-ジオキサン 500 部に溶解し、ベンジルアミン 60 部を加え、10 時間加熱還流を行ない、アミド化反応を行なった。得られた反応溶液を濃縮し、n-ヘキサンで十分に洗浄を行ない、化合物を回収し、オープンで乾燥を行なった結果、下記式 (6) で表わされる化合物 (以下、化合物 A-5 と称する) を得た。この化合物 A-5 は、汎用のエポキシ樹脂 (例えばエピコート 828 : ジャパンエポキシレジン社製) と均一に相溶し、150℃、2 時間の条件にて硬化することを確認した。

【化 8】



10

【 0 0 4 1 】

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 , 2

20

前記合成例 1 ～ 5 で得られた各化合物を、表 1 に示す組成にて他の各成分とディゾルバーにて混合し、三本ロールミルにて均一分散させた後、希釈溶剤にて粘度調整を行ない、熱硬化性樹脂組成物を調製した。

次に、こうして調製した熱硬化性樹脂組成物を、内層回路が形成された F R - 4 内層（コア厚さ 1 . 0 m m 、銅箔厚さ 1 8 μ m ）基板上にスクリーン印刷にて塗布し、8 0 $^{\circ}$ C で 2 0 分乾燥後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 6 0 分硬化させ、硬化塗膜を形成した。その後、表 2 に示すような塗膜特性評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

| 組 成 (質量部) | | 実 施 例 | | | | | | | | | 比較例 | |
|----------------|---|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 |
| 主 剤 | A-1 | 100 | — | — | — | — | 100 | 100 | 100 | 100 | — | — |
| | A-2 | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | A-3 | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | A-4 | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — |
| | A-5 | — | — | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — |
| | 無水フリン酸 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 20 | — |
| 熱硬 化性 成分 | HP-7200* ¹⁾ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | — | 50 | 50 | — | 50 | 100 |
| | エポコート828* ²⁾ | — | — | — | — | — | 40 | — | — | — | — | — |
| | XDO* ³⁾ | — | — | — | — | — | — | — | — | 40 | — | — |
| そ の 他 | セプトンH252* ⁴⁾ | — | — | — | — | — | — | 20 | 20 | — | — | — |
| | YX-8100* ⁵⁾ | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | — | — |
| | 1 B2PZ* ⁶⁾ | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | — | 0.5 | 0.5 |
| | TPPB* ⁷⁾ | — | — | — | — | — | — | — | — | 5 | — | — |
| | シリカ | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | EDJ974 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | KS-66 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | フタロシアニンブルー | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 備 考 | * ¹⁾ : エピクロンHP-7200、大日本インキ化学工業(株)製 ジシクロペンタジエン変性エポキシ樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | * ²⁾ : エピコート828、ジャパンエポキシレジン(株)製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | * ³⁾ : キシリレンジオキセタン、東亜合成化学(株)製 キシリレン型ビスオキセタン樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | * ⁴⁾ : (株)クラレ製スチレン-イソブレン変性エラストマー | | | | | | | | | | | |
| | * ⁵⁾ : ジャパンエポキシレジン(株)製ビスフェニル/ビスS変性フェノキシ樹脂 | | | | | | | | | | | |
| | * ⁶⁾ : 四国化成工業(株)製1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール | | | | | | | | | | | |
| | * ⁷⁾ : 東京化成(株)製テトラフェニルホスホニウムブロミド | | | | | | | | | | | |

【0043】

【表2】

| 評価項目 | 実 施 例 | | | | | | | | | 比較例 | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 |
| 比誘電率 | 2.8 | 2.9 | 2.8 | 3.0 | 2.9 | 3.1 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 3.5 | 3.6 |
| 誘電正接 | 0.005 | 0.007 | 0.006 | 0.009 | 0.006 | 0.01 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.02 | 0.04 |
| フィルム形成性 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| はんだ耐熱性 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 吸水率(%) | 0.5 | 0.8 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.8 | 1.5 |
| 絶縁抵抗 ×10 ¹⁵ (Ω) | 8 | 6 | 6 | 7 | 5 | 8 | 8 | 8 | 8 | 3 | 4 |

上記表2に示す結果から明らかなように、本発明の実施例1～9の熱硬化性樹脂組成物は、比較例の熱硬化性樹脂組成物に比べて、1GHz領域での比誘電率、誘電正接が低く、さらにはんだ耐熱性、耐吸水性、電気絶縁性、相溶性等の諸特性に優れていた。

【0044】

比誘電率、誘電正接：

JIS C6481に準拠し、アジレントテクノロジー(株)製4275ALCRメーターにて測定した1GHz値である。

【0045】

フィルム形成性：

硬化塗膜形成後、目視にて観察し、以下基準で判定した。

○：フィルム形成可能

△：一部欠損及び割れ有り

×：フィルム形成不可

【0046】

はんだ耐熱性：

260℃のはんだ槽に10秒フロートするサイクルを6回繰り返した後、粘着テープによるピーリング試験を行ない、以下の基準で判定した。

○：硬化塗膜の剥れがない。

△：硬化塗膜の剥れが若干ある。

×：硬化塗膜の全面が剥れた。

【0047】

吸水率：

JIS K 7209に準拠し、24時間浸漬法による吸水率を測定した。

【0048】

絶縁抵抗：

得られた硬化塗膜を温度135℃、湿度85%RH、印加電圧5.5V、200時間の条件で加温後、絶縁抵抗を測定した。

【0049】

相溶性：

合成例1～5で得られた化合物と、比較として合成例1で無水マレイン酸を仕込まない以外は同様にして得られた化合物を、エポキシ樹脂（エピコート828、ジャパンエポキシレジン（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂）と等モル混合して三本ロールミルにて均一分散させた後、24時間静置し、目視にて観察した。その結果、合成例1～5で得られた化合物は均一分散が維持されたが、無水マレイン酸を付加していない化合物はエポキシ樹脂と分離した。

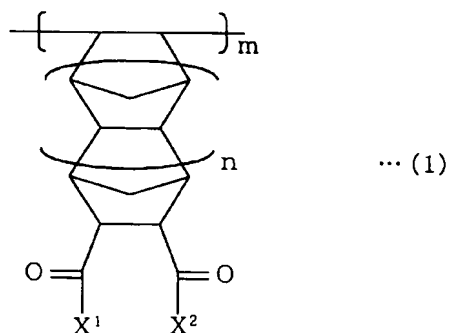
【0050】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の熱硬化性樹脂組成物で用いる前記一般式（1）で表わされる構造単位を有するジシクロペンタジエン系化合物（A）は、安価なモノマーを用い、無水マレイン酸に由来したユニットを導入したものであり、かつさらにエステル化もしくはアミド化したものであるため、熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキシタニル基を有する化合物（B）との相溶性に優れ、かつ、ディールス・アルダー反応による一段階にて製造されたものであるため低コストで得られる。従って、このようなジシクロペンタジエン系化合物（A）を熱硬化性成分としてのエポキシ基及び／又はオキシタニル基を有する化合物（B）と共に含有する本発明の熱硬化性樹脂組成物は、均一な組成となり、フィルム形成性に優れると共に、均一に熱硬化させることができ、得られる硬化物は、誘電特性、耐吸水性等に優れており、特にGHz領域における誘電率が低いという特徴を有する。従って、かかる熱硬化性樹脂組成物を多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として用いることによって、GHz帯域の高周波数信号を用いたLSIチップ等を搭載しても信号遅延や信号エラーが発生し難い層間樹脂絶縁層を形成することができ、特性信頼性の高い多層プリント配線板を低コストで提供することができる。

フロントページの続き

【要約の続き】



(式中、 X^1 及び X^2 は互いに結合して $-\text{O}-$ を表わすか、あるいはそれぞれ $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^1$ 又は $-\text{NHR}^2$ を表わし、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基又はアリール基を表わし、 m は1～3、 n は0～5の整数を表わす。)

【選択図】 なし